Über

die o-Chlorphosphine

und

o-Oxychlorphosphine

des

Parakresols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Fritz Hofmann

aus Cölleda

(Provinz Sachsen).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1895.

Über

die o-Chlorphosphine

und

o-Oxychlorphosphine

des

Parakresols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Fritz Hofmann

aus Cölleda

(Provinz Sachsen).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1895.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meinem lieben Schwager

dem

Baumeister Eduard Frank

zu Charlottenburg

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0034

Die einwertigen Reste des Phosphortrichlorids: PCl_3 und Phosphoroxychlorids: $POCl_3$ — die Gruppen — PCl_2 und $POCl_2$ — bezeichnet man nach Michaelis[1]) Vorschlage mit dem Namen „Chlorphosphin“ und „Oxychlorphosphin“.

Treten diese Gruppen in das Molekül von aromatischen Kohlenwasserstoffen als Ersatz für Wasserstoff, so resultieren die echten „Chlorphosphine“ beziehungsweise „Oxychlorphosphine“, bei welchen also das Phosphoratom unmittelbar mit dem Kohlenstoff des Kerns verkettet ist.

Als charakteristisch für diese Verbindungen muss hervorgehoben werden, dass der Phosphor in ihnen sehr fest gebunden ist, so dass derselbe nicht durch Erhitzen mit Salpetersäure, sondern nur durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome bestimmt werden kann.

Zahlreiche Repräsentanten dieser Körperklassen sind von Michaelis und seinen Schülern dargestellt und eingehend untersucht worden. Ihre Bildung gelingt ohne Schwierigkeit aus dem betreffenden Kohlenwasserstoffe und Phosphorchlorür unter dem vermittelnden Einflusse von Aluminiumtrichlorid.

Aus der direkten Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid auf Alkohole — bisher sind nur Derivate der aliphatischen Reihe untersucht — und ebenso auf Phenole resultieren gleichfalls Verbindungen, welche die Radikale: PCl_2 und $POCl_2$ enthalten. Jedoch liegen bei diesen Verbindungen die Verhältnisse insofern anders, als

[1]) Annalen der Chemie 260, 1.

Phosphor und Kohlenstoff nicht direkt, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an einander gekettet sind. Michaelis hat in Berücksichtigung dieser Strukturverhältnisse und in Analogie mit den Chlorphosphinen diese früher ziemlich unbequem als „Ester der Phosphorigsäurechloride“ (bezw. „Ester der Phosphorsäurechloride“) bezeichneten Verbindungen einfach o-Chlorphosphine und o-Oxychlorphosphine genannt.

Ist im PCl_3 oder $POCl_3$ nur ein Chloratom durch ein Radikal ersetzt, so heisst die Verbindung „primäres o-Chlorphosphin“ (resp. „primäres o-Oxychlorphosphin“). Der Ersatz zweier Chloratome durch zwei Radikale führt zum sekundären o-Chlorphosphin. $R-O\diagdown$ $R-O\diagup P\,Cl$.

Sind alle drei Chloratome vertreten, so resultieren tertiäre o-Phosphine resp. tertiäre o-Oxyphosphine.[1])

Das erste derartige Alkoholderivat wurde 1854 von Railton erhalten und von Williamson in den Annalen der Chemie 92, 348 unter dem Namen eines „phosphorigsauren Äthyloxyds“ beschrieben.

1866 erhielt Menschutkin[2]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf absoluten Äthylalkohol das „Äthylphosphorigsäurechlorür“, sein Äthyloxylphosphorchlorür, also das erste primäre o-Chlorphosphin.

Zwei Jahre später (1868) studierte Wichelhaus[3]) eingehender die Reaktionsprodukte von PCl_3 auf C_2H_5OH und isolierte das Diäthylphosphorigsäurechlorür $(C_2H_5O)_2PCl$ und damit zum ersten Male ein sekundäres o-Chlorphosphin. Auch Zimmermann hat 1875 über diese Derivate gearbeitet und seine Resultate in den Annalen 171, 1 veröffentlicht.

Wie bei den Alkohol-Derivaten beziehen sich auch

[1]) Berichte 1894, XXVII, Heft 14 pag. 2557.
[2]) Annalen der Chemie 139, 343.
[3]) Annalen der Chemie, Suppl.-Bd. 6, 257.

bei den Phenol-Abkömmlingen die ersten Mitteilungen auf tertiäre Verbindungen.

Williamson und Scrugham berichten 1854 in den Annalen 92 pag. 316 über ein von ihnen hergestelltes „phosphorsaures Phenyl“ (nach moderner Nomenklatur: tertiäres Phenol-o-Phosphin). Dieselbe Verbindung beschreibt Glutz in den Annalen eingehender.

Die erste Mitteilung über ein Kresolderivat dürfte wohl von Engelhardt und Latschinoff[1]) stammen. Dieselben haben als Nebenprodukt — allerdings nicht ganz rein — den neutralen Phosphorsäureester des Meta-Kresols erhalten.

Die analoge Verbindung vom Parakresol stellte zuerst 1871 Anna Wolkow dar.[2])

In eingehendster Weise hat dann 1883 E. Noack[3]) die teilweise schon vor ihm durch A. Hölzer[4]) erhaltenen Produkte der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol, die o-Chlorphosphine des Phenols untersucht und Derivate dieser Verbindungen dargestellt. Die Schwierigkeiten, die ihm noch aus dem hohen Siedepunkte und der bei solchen Temperaturgraden eintretenden Zersetzung erwuchsen, beseitigten 1887 Anschütz und Emery,[5]) indem sie die Reaktionsprodukte bei stark vermindertem Drucke fraktionierten. Sie stellten neu — durch direkte Anlagerung — ein Chloradditionsprodukt von der Formel $C_6H_5OPCl_4$ dar.[6])

Die Phenylphosphorsäure und ihre Chloride erhielt zuerst G. Jacobsen[7]); nach ihm in etwas modificierter

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869, 621.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1870, 322.
[3]) Annalen der Chemie 218, 85.
[4]) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1881.
[5]) Annalen der Chemie 239, 309.
[6]) Annalen der Chemie 239, 312.
[7]) Berichte 8, 1521.

Weise M. Rapp[1]) und Glutz und Rembold. Rapp hat desgleichen die Mono-, Di- und Trinitroprodukte der Phenol-o-Phosphinsäuren genau untersucht und beschrieben.[2])

Er hat seine Untersuchungen auch auf die o-Oxychlorphosphine des Parakresols ausgedehnt und hierbei das primäre o-Oxychlorphosphin des Parakresols sowie die dazu gehörige Phosphinsäure erhalten. Den sekundären Körper, den ich nebst seiner Säure weiter unten beschreibe, konnte er nicht erhalten. Das tertiäre o-Oxyphosphin Anna Wolkows hat er direkt aus Phosphoroxychlorid und Parakresol isoliert.

1894 hat W. Knauer[3]) die o-Chlorphosphine der drei 2-atomigen Phenole, Resorcin, Brenzcatechin und Hydrochinon erhalten und ihr Verhalten studiert.

In wirklich rationeller Weise Derivate der sehr reaktionsfähigen o-Chlorphosphine und o-Oxychlorphosphine darzustellen unternahm zuerst Ph. Kunz.[4]) Ihm gelang es, vom o-Chlorphosphin und o-Oxychlorphosphin der beiden (α und β) Naphtole Säuren und Salze, Ester und wohl charakterisierte Phenylhydrazide darzustellen.

Im Verlauf meiner (weiter unten beschriebenen) Untersuchungen habe ich mir eine Reihe schon bekannter o-Chlorphosphine darstellen müssen, nämlich das „Äthoxylphosphorchlorür" Menschutkins, das primäre Phenol-o-Chlorphosphin Noacks und Rapps Parakresol-o-Oxychlorphosphin samt der dazu gehörigen Phosphinsäure. Ich kann die Richtigkeit der von den betreffenden Autoren publizierten Angaben über die Entstehungsweise, die Art und analytische Zusammensetzung der genannten Körper auf Grund meiner eigenen Befunde bestätigen.

---

[1]) Annalen der Chemie 224, 157.
[2]) Annalen der Chemie 224, 159.
[3]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1894.
[4]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1894.

So erhielt ich z. B. bei der Analyse von:

$C_6H_4CH_3OPOCl_2$

folgende Werte:

0,2690 gr Substanz lieferten 0,3562 gr Chlorsilber, entsprechend 0,0849 gr Cl.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OPOCl_2$	
31,55 % Cl.	31,56 % Cl.

Stickstoffhaltige Derivate der o-Chlorphosphine und o-Oxychlorphosphine sind bisher nur wenig untersucht. Bloss Ph. Kunz hat die Dihydrazide der α und β Naphtol-o-Phosphinsäuren erhalten und Stokes das Diamid der Phenol-o-Phosphinsäure.[1])

Ich habe eine grössere Anzahl davon dargestellt und muss dieselben — wenigstens in den Verbindungen, wo Phosphor seinen Maximalwert erreicht hat — als sehr beständige, wohl charakterisierte und ausnahmslos gut krystallisierende Körper bezeichnen. Das Gleiche gilt nicht von den Hydrazonen der o-Chlorphosphine, welche ziemlich unbeständiger Natur sind.

Die Amido-Ester erhielt ich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die entsprechenden Phosphinsäure-Ester, die Amide durch Einwirkung von konzentriertem wässerigem Ammoniak auf die o-Oxychlorphosphine.

Erwähnen möchte ich noch, dass — wie aus der am Schlusse beigegebenen Tabelle ersichtlich wird — mit dem Anwachsen des Molekulargewichtes das spezifische Gewicht der o-Chlorphosphine und o-Oxychlorphosphine stetig abnimmt. Das gilt für die Phenol- und Kresol-Derivate gleichermassen.

[1]) Berichte 27 (1894) I. 565.

Experimenteller Teil.

I. O-Chlorphosphine des Parakresols.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Parakresol verläuft der Theorie nach im Sinne folgender 3 Gleichungen:

1) $C_6H_4CH_3OH + PCl_3 = C_6H_4CH_3OPCl_2 + HCl$,
2) $2(C_6H_4CH_3OH) + PCl_3 = (C_6H_4CH_3O)_2PCl + 2HCl$,
3) $3(C_6H_4CH_3OH) + PCl_3 = (C_6H_4CH_3O)_3P + 3HCl$.

Alle drei möglichen o-Phosphine wurden von mir erhalten. Ihre Darstellung gestaltete sich folgendermassen:

Primäres Parakresol-o-Chlorphosphin
$C_6H_4CH_3OPCl_2$.

Die Erfahrungen, die früher von Anschütz, Kunz und Knauer bei ähnlichen Arbeiten gemacht worden waren, bewogen mich, zur Bildung des primären Körpers Parakresol und Phosphortrichlorid nicht im molekularen Verhältnisse auf einander einwirken zu lassen, sondern das letztere im erheblichen Überschusse anzuwenden.

50 gr Parakresol wurden in Mengen von 3—5 gr den in einem geräumigen Rundkolben befindlichen 300 gr Phosphortrichlorid zugefügt.[1]) Es trat fast momentan

[1]) Es sei hier noch einer eigentümlichen Farbenreaktion Erwähnung gethan die ich bei einem etwas gelblich gefärbten Parakresol beobachtete. Dasselbe löste sich in kaltem Phosphortrichlorid zu einer prachtvoll-smaragdgrünen Flüssigkeit. Freilich war die grüne Farbe nur in der Kälte beständig; sie verschwand schon bei gelindem Erwärmen, ohne nach dem Erkalten wieder aufzutreten. Leider konnte ich den Körper, der die Färbung hervorrief, nicht ermitteln. Paratoluidin — wie ich anfangs vermutete — war es nicht. Dasselbe löste sich vielmehr farblos in Phosphortrichlorid. Absolut reines und weisses Parakresol gab die Farbenerscheinung niemals.

Lösung der Kresolkrystalle und sofortige kräftige Reaktion ein, die sich durch das massenhafte Freiwerden von gasförmiger Salzsäure bekundete. Eine Erwärmung des Reaktionsproduktes fand hierbei nicht statt; das Thermometer zeigte die niedrige Temperatur von 8° C. Als nach etwa ½stündiger Frist die Chlorwasserstoff-Entwicklung träger wurde, brachte ich den Kolben in ein Paraffinbad, verband ihn mit einem Rückflusskühler, an dessen oberem Ende ein Chlorkalciumrohr die Feuchtigkeit fernhielt und steigerte die Temperatur allmählich auf circa 125° C. Das Reaktionsprodukt zeigte sich fast farblos. Das Sieden am Rückfluss unterhielt ich etwa 20 Stunden. Die Chlorwasserstoff-Entwicklung hatte schon nach 2stündigem Sieden erheblich nachgelassen. Nur durch mechanische Verunreinigung (d. h. partielle Zerstörung des Korkstopfens) war die siedende Flüssigkeit nach Ablauf dieser Frist hellgelb gefärbt. Bei Wiederholung des Versuches, wo ein Kautschuckstopfen als Verschluss benutzt wurde, blieb das Produkt wasserhell. Dasselbe wurde nun aus dem Paraffinbade der Destillation unterworfen und zwar zunächst bei normalem Luftdruck. Zwischen 87° und 150° C. ging das unveränderte Phosphortrichlorid total über. Dann wurde der Rückstand im luftverdünnten Raume bei 12 mm Quecksilberdruck fraktioniert. Die Fraktion, die bis 120° C. überging, — spiegelblank und ausgezeichnet durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen — etwa 65 gr an Gewicht wurde für sich gesammelt und aufs neue im Vakuum fraktioniert. Konstant bei 107° C. und 12 mm Druck gingen genau 50 gr Flüssigkeit über. Sie wurden einer genaueren Untersuchung unterworfen. Sie mischten sich in jedem Verhältnisse mit Äther und Chloroform, wurden aber durch Wasser unter lebhafter Reaktion zersetzt in Parakresol, phosphorige Säure und Salzsäure, nach der Gleichung:

$$C_6H_4CH_3OPCl_2 + 3H_2O =$$
$$2HCl + H_3PO_3 + C_6H_4CH_3OH.$$

Ihr spezifisches Gewicht, das ich mittelst Pyknometers ermittelte, betrug bei 17° C. 1,2991. Die Vermutung, dass ich in der gewonnenen Substanz das primäre o-Chlorphosphin des Parakresols: $C_6H_4CH_3OPCl_2$ vor mir hätte, fand durch das Resultat der ausgeführten Analysen ihre Bestätigung.

I. Chlorbestimmung:

0,2525 gr Substanz ergaben 0,3430 gr AgCl, entsprechend 0,0848 gr Chlor. Umgerechnet auf % = 33,58 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,5142 gr Substanz ergaben 0,7048 gr AgCl, entsprechend 0,1743 gr Chlor. In Prozenten ausgedrückt 33,89 % Cl. Mithin:

Berechnet für	gefunden:	
$C_6H_4CH_3OPCl_2$	I.	II.
33,97 % Cl.	33,58 % Cl.	33,89 % Cl.

Bei dem primären und ebenso bei dem folgenden sekundären o-Chlorphosphin erfolgte der quantitative Chlornachweis mit Vorteil in folgender Weise: Ein abgewogenes Quantum o-Chlorphosphin wurde im luftdichtverschlossenen Gefässe mittelst absolut chlorfreier Natronlauge (aus reinem Natriumalkoholat gewonnen) zersetzt, alsdann solange mit der Lauge geschüttelt, bis die in Freiheit gesetzte Salzsäure völlig von dieser absorbiert war. Dann wurde die Mischung verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Chlor als AgCl gefällt.

Sekundäres Parakresol-o-Chlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3O \\ C_6H_4CH_3O \end{matrix} \diagdown\!\diagup PCl.$$

Während die primäre und tertiäre Verbindung leicht zu erhalten sind, macht die Reindarstellung der zwischen beiden stehenden sekundären Verbindung grössere Schwierigkeiten. Ein zu ihrer direkten Darstellung unternommener

Versuch, bei welchem ich 2 Moleküle Parakresol und 1 Molekül Phosphortrichlorid in Wechselwirkung treten liess, ergab im wesentlichen als Reaktionsprodukt ein Gemisch des tertiären und primären Körpers. Erst dann gelang es mir, den sekundären Körper zu isolieren, als ich die Destillationsrückstände, die bei der Synthese des primären o-Chlorphosphins als dunkelgefärbtes Öl verblieben waren, weiter verarbeitete. Ich gewann aus denselben durch Vakuumdestillation aus dem Graphitbade zunächst ein Produkt, das ich auf Grund seines Chlorgehaltes — 0,6342 gr Substanz ergaben nur 0,1365 gr Ag Cl, entsprechend 0,0337 Cl = 5,31 % Cl, während sich für den gesuchten Körper der Chlorgehalt = 12,65 % Cl berechnet — als ein mechanisches Gemenge der sekundären und tertiären Verbindung identifizierte. Ich fraktionierte es deshalb aufs neue. Zwischen 190—210° C. gingen bei 10 mm Druck etwa 10 gr über vom Aussehen des primären Produktes. Davon wurden 0,2984 gr nach Carius im Rohre bei 150° C. zerstört. Es resultierten 0,1305 gr Ag Cl, entsprechend 0,03229 gr Cl. In Prozenten ausgedrückt: 10,82 % Cl. Die im Filtrate (nach Entfernung des überschüssigen Silbers als Chlorsilber) vorgenommene Phosphorbestimmung ergab: 0,2984 gr Substanz lieferten 0,144 gr Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0318 gr Phosphor.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_2PCl$	
11,05 % P.	10,65 % P.

Eine erneute Fraktion im luftverdünnten Raume lieferte mir etwa 7 gr einer starklichtbrechenden, an der Luft rauchenden, wasserhellen Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,1894 bei 17° C., welche konstant bei 15 mm Barometerstand und 203° C. destillierte. Dieses Liquidum war endlich das chemisch-reine sekundäre Parakresol-o-Chlorphosphin: $(C_6H_4CH_3O)_2PCl$.

Resultat der Analyse:

0,3404 gr Substanz lieferten 0,1750 gr geschmolzenes Chlorsilber, entsprechend 0,04329 gr Chlor, oder 12,71 %.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_2PCl$	
12,65 % Cl.	12,71 % Cl.

Das sekundäre Phosphin teilt die physikalischen Eigenschaften der primären Verbindung. Es raucht zufolge seines geringeren Chlorgehaltes weniger stark an der Luft, löst sich glatt in Äther, Chloroform und Benzol, bildet mit Alkoholen Ester von der Zusammensetzung $(C_6H_4CH_3O)_2P—R$ (wo R den Alkoholrest z. B. OCH_3— OC_2H_5 etc. bedeutet) und wird von Wasser in Parakresol, phosphorige Säure und Salzsäure zersetzt nach der Gleichung:

$$(C_6H_4CH_3O)_2PCl + 3(H_2O) = HCl + H_3PO_3 + 2(C_6H_4CH_3OH).$$

Tertiäres Parakresol-o-Phosphin.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3O \\ C_6H_4CH_3O \\ C_6H_4CH_3O \end{matrix}\right\rangle P.$$

Zu seiner Darstellung wurden 3 Moleküle Parakresol mit 1 Molekül Phosphortrichlorid in Wechselwirkung gebracht.

32,40 gr Parakresol und 13,75 gr Phosphortrichlorid wurden 20 Stunden lang im Ölbade am Rückflusskühler — an dessen Mündung ein Chlorkalciumrohr die atmosphärische Feuchtigkeit fernhielt — gekocht. Die Temperatur des Bades wurde ziemlich konstant zwischen 180° und 200° C. erhalten. Die resultierende, ölige, schwach-gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde der Vakuumdestillation aus dem Graphitbade unterworfen. Die zwischen 245 bis 248° bei 7 mm Druck übergehende Hauptfraktion erwies sich chlorfrei und war das gesuchte Triparakresol-o-phosphin. Die Analyse — nach Carius im Rohre bei 150° C. ausgeführt — lieferte folgende Zahlen:

0,4998 gr Substanz ergaben 0,1650 gr Magnesium-Pyrophosphat, entsprehend 0,0460 gr Phosphor. Umgerechnet 8,92 % P.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_3P$	
8,81 % P.	8,92 % P.

Habituell gleicht der Körper den beiden vorgenannten Verbindungen. Nur erweist er sich (weil chlorfrei) luftbeständig. Er stellt eine farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit dar von ziemlich schwachem Phosphingeruch. Er mischt sich in jedem Verhältnisse mit Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 1,1320.

Wasser zersetzt den Körper nicht momentan, bei längerer Einwirkung aber und besonders beim Kochen erfolgt Spaltung im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3O \\ C_6H_4CH_3O \\ C_6H_4CH_3O \end{matrix} \Big\rangle P - \begin{matrix} HOH \\ HOH \\ HOH \end{matrix} = H_3PO_3 - 3\,C_6H_4CH_3OH.$$

Derivate des primären und sekundären Parakresol-o-Chlorphosphins.

Um zur „Parakresol-o-phosphinigen Säure“ von der Formel:

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

zu gelangen, wurden zwei Versuche unternommen und zwar in folgender Weise:

1. Zu 1 Molekül (10,45 gr) stark abgekühlten primären Parakresol-o-Chlorphosphin wurden unter beständigem Umrühren 2 Moleküle (1,8 gr) Eiswasser tropfenweise hinzugegeben. Bei starker Salzsäuregasentwicklung trübte sich die Mischung zunächst milchartig, klärte sich aber bei eingetretener Ruhe wieder und schied sich dann in zwei übereinanderlagernde Schichten. Im evakuierten Exsikkator

über konzentr. Schwefelsäure neben Natronkalk — zur Absorption der HCl-Dämpfe — aufbewahrt, wurde die Mischung schliesslich chlorfrei und erstarrte nach etwa 14 Tagen zu einem rein-weissen Krystallkuchen, der — äusserst hygroskopisch — im Exsikkator auf porösen Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge befreit und getrocknet wurde. Die Krystalle zeigten einen konstanten Schmelzpunkt, der bei 83 ° C. lag.

2. Im anderen Falle wurde die Zersetzung des o-Chlorphosphins in der Weise ausgeführt, dass 10 gr desselben in einem Exsikkator neben eine mit Wasser gefüllte Schale gestellt wurden. Die Reaktion verlief hier ganz analog wie sub 1 angegeben, nur etwas langsamer.

Meine Vermutung, dass ich in dem schön krystallisierenden Körper eine chemische Verbindung, die gesuchte Parakresol-o-phosphinige Säure vor mir hätte, fand aber durch eine Reihe angestellter Untersuchungen keine Bestätigung. Ich kann vielmehr die von E. Noack [1]) mit dem primären o-Chlorphosphin des Phenols gemachten Erfahrungen bekräftigen.

Der krystallinische Körper war lediglich durch Zusammenkrystallisieren von Parakresol und phosphoriger Säure zu stande gekommen. Er ward durch alle von mir in Anwendung gebrachten Lösungsmittel sofort in seine Komponenten gespalten. So lösten Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol das Kresol und liessen die rein-weisse phosphorige Säure zurück, die ich aus einer vorgenommenen Schmelzpunktbestimmung und aus ihren Reaktionen sicher als solche erkannte; Wasser aber löste die Säure und liess das Kresol unverändert, welches gleichfalls als solches identifiziert wurde.

Es zerfallen also:

$$C_6H_4CH_3OPCl_2 + 3(H_2O)$$

[1]) Annalen der Chemie 218, 85.

direkt in:

$$C_6H_4CH_3OH + H_3PO_3 + 2HCl.$$

Die Salzsäure entweicht, Parakresol und phosphorige Säure aber krystallisieren neben einander.

Wenn es auch nicht gelingt, die phosphinige Säure als solche zu isolieren, so macht die Bildung ihrer Ester keinerlei Schwierigkeiten.

Diäthylester der Parakresol-o-phosphinigen Säure.

$$C_6H_4CH_3OP\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5.\end{cases}$$

Die Vereinigung von 1 Molekül o-Chlorphosphin und 2 Molekülen Äthylalkohol erfolgt unter Bildung des Esters und freier Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4CH_3OP\begin{cases}Cl \quad H \quad OC_2H_5\\ \\Cl + H \quad OC_2H_5\end{cases} = 2HCl +$$

$$C_6H_4CH_3OP\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

In 9,2 gr mit Eis gekühltem absoluten Äthylalkohol wurden tropfenweise 20,9 gr primäres Parakresol-o-Chlorphosphin eingetragen. Jeder einfallende Tropfen rief unter Zischen eine lebhafte Reaktion hervor. Die Mischung blieb dauernd klar. Nach beendeter Einwirkung wurde sie in Eiswasser gegossen. Sofort schied sich in Gestalt einer milchigen Trübung ein Körper aus, der — spezifisch schwerer als Wasser — in demselben zu Boden sank. Sehr bald nahm derselbe ölartige Konsistenz an und trennte sich unter deutlicher Schichtenbildung von dem Wasser. Er wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, welches keine Einwirkung auf ihn ausübte, von der Hauptmenge der ihm anhaftenden Salzsäure befreit. Um die letzten Spuren dieser Verunreinigung zu entfernen, desgleichen um

ihn zu trocknen, wurde er eine Nacht hindurch über frisch geglühtem Kaliumkarbonat aufbewahrt.

Sobald er sich völlig salzsäurefrei erwies, wurde er der Vakuumdestillation unterworfen. Er destillierte — ohne eine Spur von Zersetzung — in Gestalt eines nur sehr wenig gelb gefärbten Öles bei einer Temperatur von 95° C. über. Das Manometer zeigte einen Luftdruck von 16 mm an. Die Vorlage wurde zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten mit Eis gekühlt. Die von E. Noack[1]) gemachte Angabe, dass der Phenol-Ester nicht ohne Zersetzung destillierbar sei, kann ich dahin berichtigen, dass naturgemäss eine noch anhaftende Verunreinigung durch Salzsäure Zersetzung der Verbindnng zur Folge hat. HCl-freier Ester destilliert aber glatt ohne eine solche.

Der Äthylester ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol, Äther und Chloroform aber in jedem Verhältnisse mischbar. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 1,0066.

Die ausgeführte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,5496 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 1,1621 gr CO_2 und 0,3729 gr H_2O, entsprechend 0,3169 gr Kohlenstoff und 0,0414 gr Wasserstoff. Umgerechnet: 57,66 % C und 7,58 % H.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	
57,89 % C und 7,45 % H.	57,66 % C und 7,58 % H.

In analoger Weise wurde aus wasserfreiem Methylalkohol der Methylester dargestellt. Derselbe zeigte eine ziemlich bedeutende Löslichkeit in Wasser, dem er durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen wurde. Auch hier wurde die Ätherlösung mit Kaliumkarbonat getrocknet und entsäuert. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels restierte der fast farblose Ester.

[1]) Annalen der Chemie 218.

Monoäthylester der Diparakresylphosphinigen Säure.

$$C_6H_4CH_3O \diagdown \\ C_6H_4CH_3O \diagup P - OC_2H_5.$$

Die Darstellung entspricht völlig der des Diäthylester der primären Verbindung. Gleiche Moleküle, d. h. 7 gr sekundäres o-Chlorphosphin und 1,15 gr absoluter Alkohol traten in Reaktion. Der chlor- und wasserfreie Ester destilliert im luftverdünnten Raume bei 115° C. und 15 mm Druck. Er ist völlig farblos, von ölartigem Habitus und mit Äther, Chloroform und Alkohol mischbar. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 1,0322. Bei der Verbrennung lieferten 0,3712 gr Substanz 0,9050 gr CO_2 und 0, 2310 gr H_2O, entsprechend 0.2468 C und 0,02566 gr H.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_2POC_2H_5$	
66,21 % C und 6,55 % H.	66,49 % C und 6,91 % H.

Chloradditionsprodukt des primären o-Chlorphosphins.

$(C_6H_4CH_3OPCl_4)$.

Leitet man unter starker Kühlung auf die Oberfläche einer Lösung von primären o-Chlorphosphin in absolut wasserfreiem Äther einen konstanten Strom sorgfältigst getrockneten Chlorgases, so findet Chloranlagerung an $C_6H_4CH_3OPCl_2$ statt. Der Phosphor erreicht unter Aufnahme zweier Chloratome seinen Maximalwert. In reichlicher Menge scheiden sich blendendweisse, wohlausgebildete Krystallnadeln des Chloradditionsproduktes im Äther ab. An den ungünstigen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung scheiterte ein quantitativer Chlornachweis. Trotz vorsichtigstem Trocknen im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd verlor die Substanz, sobald sie mit der atmosphärischen Feuchtigkeit in Berührung kam, unter stärkster Salzsäure-Nebelbildung

reichlich Chlor, so dass die Analysen zwar stets ein erhebliches Plus an Chlor gegen das ursprüngliche Dichlorid ergaben, immer aber auch ein nicht unbeträchtliches Manko an Cl gegenüber dem vermuteten Tetrachlorid: $C_6H_4CH_3OPCl_4$. Ich fand bis zu 45 % Cl, die Berechnung für $C_6H_4CH_3OPCl_4$ verlangt aber 50,71 % Cl. Die Krystallnadeln lösten sich unter lautem Zischen im Wasser.

Hydrazon des Parakresol-o-Chlorphosphins.

$$C_6H_4CH_3OP=N-NHC_6H_5.$$

Von der Klasse der o-Chlorphosphine sind bisher analoge Körper noch nicht dargestellt. Ein von Ph. Kunz angestellter Versuch[1]), α und β Naphtol-o-Chlorphosphine mit Phenylhydrazin zu kombinieren, um zu den Hydrazonen zu gelangen, ergab nur ein negatives Resultat. Ich schlug zur Bildung des Körpers denselben Weg ein, der Oster[2]) bei der Gewinnung ähnlicher Verbindungen, z. B. $HO-P=N-NHC_6H_5$ zum Ziele geführt hatte. In Erwägung, dass bei der Hydrazonbildung freie Salzsäure entsteht und diese sich dem Phenylhydrazin unter Salzbildung addiert, also einen Teil desselben unwirksam macht, leitete ich die Reaktion so, dass für 1 Molekül des primären o-Chlorphosphins je 3 Moleküle Phenylhydrazin zur Verfügung standen. Folgende Gleichung ist der Ausdruck für die angewandten Verhältnisse:

$$C_6H_4CH_3OPCl_2 + 3(NH_2-NHC_6H_5) = C_6H_4CH_3OP=N-NHC_6H_5 + 2(NH_2-NHC_6H_5\,HCl).$$

21 gr primären Parakresol-o-Chlorphosphins wurden in dem zehnfachen Volumen wasserfreien Äthers gelöst, desgleichen 32,5 gr Phenylhydrazin (zuvor frisch in Vakuum destilliert und völlig wasserfrei) in etwa 300 ccm Äther.

[1]) Inaugural-Dissertation, Rostock, 1894.

[2]) Annalen der Chemie 270.

Beide Lösungen wurden unter Eiskühlung langsam vereinigt und aufs sorgfältigste gemischt. Unter lebhafter Reaktion schied sich das salzsaure Phenylhydrazin in Gestalt eines voluminösen, käsigen Niederschlags aus, der nur schwer sich absetzte. Die Mischung wurde 1 Stunde sich selber überlassen, alsdann der Filtration unterworfen. Das gelbgefärbte ätherische Filtrat erwies sich als absolut chlorfrei. Dasselbe wurde durch Abdestillieren von Äther sofort auf die Hälfte seines Volumens eingeengt und im Exsikkator über Nacht ruhig stehen gelassen. Es hatte sich ein weisser, pulvriger Niederschlag abgeschieden, der auf einem glatten Filter gesammelt wurde. Das Filtrat gab nach abermaligem Einengen eine neue Quantität dieses Produktes, welches, ursprünglich zwar in Äther gelöst, mit seiner Abscheidung aus demselben aber die Lösungsfähigkeit in diesem Liquidum verloren hatte. Häufiges Auswaschen mit wasserfreiem Äther führte zu einem reinweissen Körper, der bei 168—169° C. schmolz. Derselbe liess sich aus Alkohol oder Essigäther, in denen er sich löste, durch Verdunsten im evakuierten Exsikkator mikrokrystallinisch gewinnen.

Zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben folgende Zahlen:

Analyse I.

0,2560 gr Substanz lieferten bei 19° C. und 770 mm Barometerstand 25,5 ccm elementaren Stickstoff, entsprechend 29,71 mmgr, oder in Prozenten umgerechnet 11,60 % N.

Analyse II.

0,1526 gr Substanz lieferten bei 14° C. und 768 mm Barometerstand 14,8 ccm Stickstoff, entsprechend 17,60116 mmgr N, oder 11,53 % N.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OP = N - NHC_6H_5$	
11,47 % N.	11,60 % N u. 11,53 % N.

Für Kohlenstoff und Wasserstoff gelang es mir nicht, brauchbare Werte zu erhalten. Es lag dies daran, dass das Hydrazon nur sehr schwer total verbrennt. Diese Beobachtung deckt sich mit der von Oster. Derselbe machte ganz analoge Erfahrungen[1]) mit phosphorhaltigen Hydrazonen, besonders mit der Verbindung $HO-P=N-NHC_6H_5$, die dem Hydrazon des Parakresol-o-Chlorphosphins völlig entspricht. Das Gleiche gilt für das analog dargestellte Phenolhydrazon.

Hydrazon des Phenol-o-Chlorphosphins.

$$C_6H_5OP=N-NHC_6H_5.$$

Es ist dies ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 94° C. schmilzt und in Äther unlöslich, in Alkohol und Essigäther leicht sich löst. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten mir 0.1969 gr Substanz bei 12° C. und 769 mm Barometerstand 20 ccm N, entsprechend 24,026 mmgr N.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_5OP=N-NHC_6H_5$	
12,17 % N.	12,20 % N.

Die Verbrennungen aber lieferten auch hier nicht einmal annähernd richtige Resultate.

Beide Hydrazone erwiesen sich übrigens als wenig beständige Körper. Schon einige Wochen nach ihrer Reindarstellung zeigten sie unter allmählich fortschreitender Braunfärbung partielle Zersetzung.

Tertiäres Parakresyldiäthylphosphin.

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5.\end{matrix}$$

Wirken Zinkäthyl und primäres Parakresol-o-Chlor-

[1]) Annalen der Chemie 270.

phosphin unverdünnt aufeinander ein, so geht die Reaktion unter explosionsartigen Erscheinungen vor sich, die eine totale Zertrümmerung des entstehenden Zinkdoppelsalzes zur Folge haben. Leicht lassen sich dieselben aber vermeiden, wenn man in stark verdünnten Lösungen arbeitet und für genügende Kühlung des Reaktionsgemisches Sorge trägt.

Die Arbeit wurde in einem Rundkolben ausgeführt, der sich mittelst eines dreifachdurchbohrten Kautschukstopfens verschliessen liess. Durch die erste Bohrung desselben führte ein rechtwinkelig gebogenes, bis auf den Kolbenboden reichendes Gaszuleitungsrohr, das mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung stand, durch die zweite ein nur wenig in den Kolben hineinragendes Gasableitungsrohr. Die dritte Öffnung wurde durch den Hals eines Scheidetrichters abgeschlossen. So war es möglich, alle folgenden Operationen im Kohlensäurestrom auszuführen, eine Vorsicht, die ja naturgemäss jedes Hantieren mit Zinkäthyl erheischt. Während der Arbeit stand der Kolben in einer aus schmelzendem Schnee und Chlorammonium hergestellten Kältemischung.

Ich brachte 20 gr Zinkäthyl (1 Molekül) in den mit trockenem CO_2 erfüllten Kolben, dazu 30 gr absolut wasserfreien Benzols. Dann liess ich aus dem Scheidetrichter kleine Mengen einer Mischung, bestehend aus 36,6 gr $C_6H_4CH_3OPCl_2$ (1 Molekül) und 30 gr wasserfreien Benzols zufliessen, wobei ich die Vorsicht beobachtete, nicht eher einen neuen Phosphinzusatz zu machen, bis die Mischung sich völlig beruhigt und wieder abgekühlt hatte. Trotzdem verlief der Umsetzungsprozess sehr stürmisch. Nach vollendeter Reaktion zeigten sich im Kolben zwei übereinander gelagerte, klare und farblose Flüssigkeitsschichten. Dieselben bestanden einmal aus Benzol, dann aus dem Zinkdoppelsalz. Zur Entfernung des ersteren wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Hauptmengen

des Benzols übergingen. Die letzten hartnäckig anhaftenden Reste des Kohlenwasserstoffs wurden durch Erwärmen des Kolbens auf 100° C. im Vakuum total beseitigt. Das restierende Zinkdoppelsalz von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}ZnCl_2$$

charakterisierte sich als ein schwach gelb gefärbtes Produkt von dicker Extractkonsistenz, das auch in einer Kältemischung nicht krystallinisch erstarrte.

Versuche, die darauf abzielten, diesen Körper durch Einwirkung von Natronlauge zu spalten, d. h. einmal das gesuchte tertiäre Parakresyldiäthylphosphin in Freiheit zu setzen, andererseits das Chlorzink in Zinkhydroxyd und Chlornatrium umzuwandeln und ersteres durch weiteren Zusatz von konzentrierter Natronlauge in Lösung zu bringen, ergaben ein ganz anderes, nicht voraus zu vermutendes Resultat. Wohl schied sich ein Öl ab, das sich bereits durch seinen widerlich-durchdringenden Geruch als Repräsentant der Klasse der tertiären Phosphine charakterisierte, aber demselben fehlte, wie leicht anzustellende Versuche ergaben, der Kresolrest. Vielmehr fand sich dieser in der restierenden Salzlösung, an Natrium gebunden. Wenn man diese wässrige Lösung zur völligen Beseitigung des Phosphins mit Äther erschöpfte, alsdann mit Salzsäure übersättigte und abermals mit Äther extrahierte, so hinterliess der letztere nach dem Verdunsten ein gelbliches Öl von reinem Kresolgeruch, welches in einer Kältemischung zu einem weissen Krystallkuchen erstarrte. Dieser feste Körper schmolz genau bei 36° C. und destillierte ohne Zersetzung bei 202° C., auch gab er mit Eisenchloridlösung eine schmutzig-grüne Farbenreaktion. Er war damit als Parakresol identifiziert. Das zu gleicher Zeit entstandene Phosphin wurde zunächst durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, alsdann getrocknet und vorsichtig fraktioniert. Es ging konstant bei 128° C. über. Schon aus

diesem niedrigen Siedepunkte erhellte, dass in der Verbindung kein aromatischer Rest vorhanden sein konnte. Mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht bildete der Körper ein prachtvoll rotgefärbtes, schön krystallisierendes Produkt, welches konstant bei 90° C. schmolz. Mit der Bildung dieses festen, wohlcharakterisierten Körpers fiel die naheliegende Annahme, dass der gewonnene Körper das Diäthylphosphin $(C_2H_5)_2PH$ sein könne, denn dieses sekundäre Phosphin bildet eine flüssige Schwefelkohlenstoffverbindung.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung, bei welcher 0,1396 gr der roten Schwefelkohlenstoffverbindung verbrannt wurden, lieferte 0,1003 gr H_2O und 0,2198 gr CO_2, entsprechend 0,0111 gr H und 0,05995 gr C. Gefunden wurden also in dem analysierten Körper 42,95 % C und 7,95 % H.

Dieses Resultat, ferner der Siedepunkt des Phosphins bei 128° C. und der konstante Schmelzpunkt der Schwefelkohlenstoffverbindung bei 95° C. erwiesen zur Evidenz, dass der vorliegende Körper das Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$ sei.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_2H_5)_3PCS_2$	
43,30 % C und	42,95 % C und
7,73 % H.	7,95 % H.

Wie diese Bildung des tertiären Triäthylphosphins vor sich gegangen ist, ist nicht so leicht ersichtlich.

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf primäres Parakresol-o-Chlorphosphin muss in folgenden zwei Phasen von statten gegangen sein:

1. $C_6H_4CH_2OPCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 =$

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}ZnCl_2.$$

Dieses Zinkdoppelsalz ist das oben beschriebene extraktartige Produkt.

Natronlauge spaltet dasselbe an seiner schwächsten Stelle, d. h. dort, wo der Kresolrest mit dem Phosphor verbunden ist:

$$C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2 + NaOH =$$
$$C_6H_4CH_3ONa + P(C_2H_5)_2OH.$$

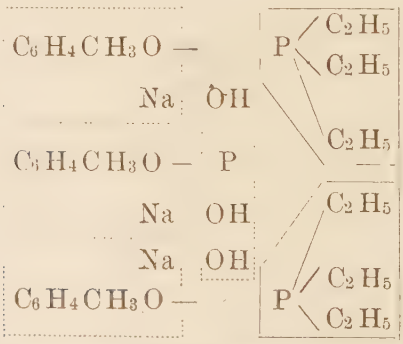
Diese intermediär entstandene Verbindung ist aber sofort weiter zerfallen und zwar 3 Moleküle derselben in 2 Moleküle Triäthylphosphin und 1 Molekül phosphorige Säure:

$$3\,P(C_2H_5)_2OH = 2\,P(C_2H_5)_3 + H_3PO_3.$$

Die zusammengezogene Gleichung (mit Weglassung des hypothetischen Zwischenproduktes) lautet also:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} + 3\,(NaOH) =$$
$$3\,(C_6H_4CH_3ONa) + 2\,(C_2H_5)_3P + H_3PO_3.$$

Schematisch dargestellt:



wobei die zur Sättigung der entstehenden H_3PO_3 nötigen Moleküle $NaOH$ und die 3 $ZnCl_2$ ausser Rechnung gelassen worden sind.

Dass der Prozess so verläuft, ist ausser durch die Bildung des Triäthylphosphins auch noch durch den qualitativen Nachweis der phosphorigen Säure bewiesen.

Die gewünschte Isolierung des Parakresoldiäthyl-

phosphins gelang mir, als ich die zur Zersetzung des Zinkdoppelsalzes verwendete Natronlauge durch Eiswasser ersetzte. Auch hier erfolgte die Reaktion unter starker Erwärmung, weshalb beständige Kühlung erforderlich war. Es sonderten sich im Kolben zwei Schichten, deren eine aus einer wässerigen Chlorzinklösung bestand, während die andere, gelbgefärbte, ölartigen Habitus zeigte und das gesuchte Phosphin darstellte. Dasselbe schwamm auf der Salzlösung, war also spezifisch leichter als diese, sank jedoch in reinem Wasser alsbald zu Boden, weil sein spezifisches Gewicht, wie nachher angestellte Bestimmungen ergaben, bei 17 ° C. 1,0716 betrug. Da das Phosphin sich als völlig indifferent gegen Wasser erwies, auch sich in demselben nicht löste, so wurde es zunächst zur Beseitigung des ihm anhaftenden Chlorzinks im Scheidetrichter solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit weder Zink noch Salzsäure nachweisbar waren. Dann wurde es mehrere Stunden sich selbst überlassen, und konnte nun fast quantitativ vom Wasser getrennt werden. Die letzten anhaftenden Spuren blieben bei der Filtration durch ein trockenes Filter auf diesem zurück. Bei einer Wiederholung der Synthese entzog ich das Phosphin der Chlorzinklösung durch Ausschütteln mit Äther. Die ätherische Lösung trocknete ich über frisch geglühtem, wasserfreiem Kupfervitriol. Den Äther verjagte ich ohne Anwendung von Wärme im Vakuum. Doch resultierte bei dieser Methode ein etwas dunkler gefärbtes Produkt.

Zur Analyse I wurden 0,2716 gr Substanz verwendet. Dieselben ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt 0,2120 gr H_2O und 0,6710 gr CO_2, entsprechend 0,0235 gr H und 0,1830 gr C. Umgerechnet auf Prozente ist dies 67,41 % C und 8,68 % H.

Bei Analyse II lieferten 0,3622 gr Substanz 0.2920 gr H_2O und 0,8950 gr CO_2, entsprechend 0,0324 gr H und 0,2440909 gr. Gleich: 67,39 % C und 8,95 % H.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2$	
67,35 % C und	I. 67,41 % C und
8,67 % H	8,68 % H
	II. 67,39 % C und
	8,95 % H.

Die Versuche den Körper zu destillieren, scheiterten sämtlich. Auch in trockner CO_2 — Atmosphäre unter stark vermindertem Druck trat völlige Zersetzung der Verbindung ein.

Das Parakresoldiäthylphosphin: $C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2$ ist eine klare, gelbe, ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,0716 bei 17° C. Es besitzt einen anhaftenden, doch nicht ganz so penetranten Geruch wie die echten tertiären Phosphine. Es erweist sich anfangs beständig gegen die Einwirkung von Wasser und verdünnten Säuren; durch ätzende Alkalien wird es — wie ich oben ausführlich beschrieben habe — in Triäthylphosphin, Kresol und phosphorige Säure zersetzt. Dauernd haltbar ist es ebensowenig wie die unten beschriebene Phenolverbindung. Unter langsam aber stetig zunehmender Bräunung und Abscheidung weisslicher phosphorreicher Zersetzungsprodukte zerfällt das Molekül. Einfache Oxydation zu:

liegt nicht vor, denn die Bildung dieser Verbindung ist — wie ich weiter unten zeige — nicht realisierbar. Der Zerfall ist ein tiefer gehender.

Im Gegensatz zu den echten tertiären Phosphinen zeichnet sich die Verbindung durch einen hohen Grad von Indifferenz aus gegenüber denjenigen Agentien, mit denen sonst die Phosphine gut reagieren. Auf Schwefelkohlenstoff, Jodmethyl, Jodäthyl, Schwefel und Selen ist keinerlei Einwirkung zu beobachten. Mit Monochloressigsäure

oder ihrem Äthylester liefert sie keine Phosphorbetaïn-Derivate. Angestellte Versuche, zum Oxyd:

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ =O\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}.$$

zu gelangen, blieben ohne Erfolg. So trat z. B zwischen $C_6H_4CH_3OPOCl_2$ und Zinkäthyl keine Umsetzung ein. Als ich mit Hülfe von frischgefälltem Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd zur oxydischen Verbindung gelangen wollte, resultierten feste, amorphe, anfangs weisse, später grau (bezw. gelbbraun) sich färbende Produkte, in denen Quecksilber bezw. Blei chemisch gebunden waren.

Zur Darstellung der Quecksilberverbindung wurde in folgender Weise verfahren:

3 gr $C_6H_4CH_3OP(C_2H_5)_2$

wurden mit einem grösseren Überschusse von Quecksilberoxyd im Wasserbade vorsichtig erwärmt. Bei etwa 50° C. erfolgte unter zischendem Geräusch eine lebhafte Reaktion, welche sich auch äusserlich dadurch kenntlich machte, dass die gelbe Farbe des Gemenges in eine grau-schwarze umschlug. Die Temperatur wurde schliesslich bis auf circa 100° C gesteigert. Dann wurde das Reaktionsprodukt zu wiederholten Malen mit kleineren Quantitäten Chloroform ausgekocht. Die Chloroformauszüge wurden in eine grössere Menge Äther filtriert, wobei sich sofort ein weisser, amorpher Niederschlag abschied, der durch beständiges Umrühren des Äthers möglichst gleichmässig in demselben suspendiert erhalten wurde. Auf diese Weise gelang es, ein ganz homogenes, klumpenfreies Produkt zu gewinnen. Dasselbe setzte sich in der Ruhe leicht zu Boden, wurde durch wiederholtes Dekantieren mit frischem Äther ausgewaschen und schliesslich auf einem porösen Thonscherben getrocknet. Vermutlich unter dem Einflusse des Lichtes war hierbei die ursprünglich rein-weisse Farbe des Körpers in eine hellgraue übergegangen.

Der Körper verbrannte im Platinschiffchen mit stark-russender Flamme, enthielt also reichlich Kohlenstoff. Der qualitative Quecksilbernachweis wurde in ihm in der Weise geführt, dass zunächst die organische Substanz durch Kochen mit Königswasser zerstört wurde. Dann dampfte ich die Säurelösung auf dem Wasserbade zur Trockne und nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf. Aus dieser Lösung schied Zinnchlorür sofort einen Niederschlag von Kalomel ab, welch letzterer beim Erwärmen bis zum grauen, metallischen Quecksilber reduziert wurde.

Quantitative Bestimmungen wurden mit dieser Verbindung nicht ausgeführt.

Auch in der gelblichen Bleiverbindung, welche aus den Oxydationsversuchen mit Bleisuperoxyd resultierte, wurde die Gegenwart des Metalls nur qualitativ durch Fällung desselben als Jodblei dargethan.

Phenoldiäthylphosphin.

$C_6 H_5 O P (C_2 H_5)_2$.

In ganz analoger Weise, wie man zum Kresoldiäthylphosphin gelangt, erhält man auch die Phenolverbindung.

Auf 20 gr Zinkäthyl wurden 34,2 gr Phenol-o-Chlorphosphin in Wechselwirkung gebracht, mithin molekulare Mengen. Das entstehende Zinkdoppelsalz hatte gleichfalls dicke Extrakt-Konsistenz und wurde selbst in einer Kältemischung nicht krystallinisch fest. Natronlauge rief die gleiche Zersetzung hervor wie beim Kresolderivat. Phenol, Triäthylphosphin und phosphorige Säure wurden als Spaltungs-Produkte derselben nachgewiesen. Mit Eiswasser erfolgte Isolierung des Phosphins $C_6 H_4 O P (C_2 H_5)_2$ im erwünschten Sinne.

Das Phenoldiäthylphosphin gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften — als erstes Glied der homologen Reihe — dem eingehend beschriebenen Para-

kresoldiäthylphosphin. Es ist ein schwach-gelbes Öl vom spezifischen Gewichte 1,0677 bei 17° C.

Bei einer Phosphorbestimmung, die nach Carius im Rohre bei 150° C. ausgeführt wurde, erhielt ich folgende Zahlen: 0,2642 gr Substanz lieferten 0,1603 gr Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,044768 gr Phosphor.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_5OP(C_2H_5)_2$	
17,03 % P.	16,94 % P.

Die beiden soeben beschriebenen Verbindungen lassen sich auch auffassen als Derivate eines hypothetischen Hydroxylphosphins:

$$HO-P\begin{matrix}H\\H,\end{matrix}$$

eines Analogons des Hydroxylamins:

$$HO-N\begin{matrix}H\\H;\end{matrix}$$

und zwar sind es Verbindungen, in denen die drei H-Atome durch verschiedene Alkyle ersetzt sind. Es lag nahe, auch einen Körper darzustelleu, in dem alle drei H-Atome durch dasselbe Radikal — in unserem Falle durch Äthyl — ersetzt wären. Zur Darstellung einer solchen Verbindung ging ich vom primären Äthyl-o-Chlorphosphin $C_2H_5OPCl_2$, dem Äthoxylphosphorchlorür Menschutkins aus, das ich mir in der von M. vorgeschriebenen Weise darstellte.

Ich brachte gleiche Moleküle in Wechselwirkung, d. h. ich liess auf 12,89 gr Dichlorid 10 gr Zinkäthyl einwirken und erhielt in ganz analoger Weise wie bei der Kresolverbindung das Zinkdoppelsalz, ein goldgelbes, sehr dickes Öl. Ich versuchte, dasselbe mit Wasser zu zersetzen, allein es löste sich in der Flüssigkeit langsam und ohne jede Veränderung. Als ich das Wasser durch Kalilauge ersetzte, trat Spaltung des Moleküls ein. An Stelle des gesuchten Triäthylhydroxylphosphins $C_2H_5OP(C_2H_5)_2$ wurde wieder

Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$ gebildet, das durch seinen penetranten Geruch und seine feste rote Schwefelkohlenstoffverbindung leicht erkenntlich war. Auch mit andern Agentien gelang es mir nicht, das Zinkdoppelsalz im erwünschten Sinne zu spalten. Ich musste mich deshalb auf eine Identifizierung der Chlorzinkdoppelverbindung $C_2H_5OP(C_2H_5)_2ZnCl_2$ beschränken. Zink wies ich nur qualitativ als Schwefelzink (durch Schwefelammonium in alkalischer Lösung) nach. Für Kohlenstoff und Wasserstoff führte ich eine Analyse aus.

0,3911 gr Substanz — im Platinschiffchen verbrannt — lieferten 0,3836 gr CO_2 und 0,2306 gr H_2O, entsprechend 0,1046 gr C und 0,0256 gr H. Umgerechnet auf Prozente 26,73 % C und 6,08 % H.

Berechnet für:	gefunden:
$C_2H_5OP(C_2H_5)_2ZnCl_2$	
26,86 % C und	26,73 % C und
5,60 % H.	6,08 % H.

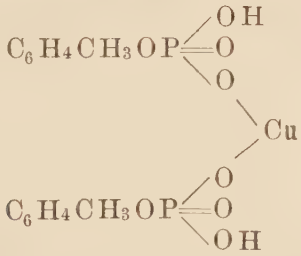
Während also die Zinkdoppelsalze der Derivate mit einem aromatischen Reste durch Wasser gespalten wurden, erwies sich das rein-aliphatische Derivat als völlig wasserbeständig.

II. O-Oxychlorphosphine des Parakresols.

Das primäre und ebenso das tertiäre Produkt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Parakresol hat bereits Rapp[1]) eingehender untersucht und beschrieben. Mir blieb nur noch vom primären Parakresol-o-oxychlorphosphin $C_6H_4CH_3OPOCl_2$ das spezifische Gewicht zu ermitteln, das ich bei 17° C. zu 1,3601 fand. Auch die Parakresol-o-Phosphinsäure $C_6H_4CH_3OPO(OH)_2$ hat er rein erhalten.

[1]) Annalen der Chemie 224.

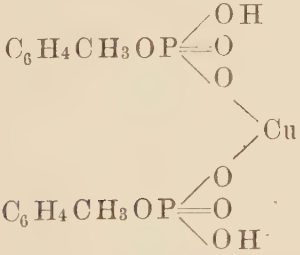
Ich habe von derselben eine Reihe Salze dargestellt, so z. B. die weiss gefärbten Silber-, Baryum-, Zinn- und Phenylhydrazinsalze. Genauer untersucht habe ich nur das in prachtvollen meergrünen Nadeln krystallisierende saure Kupfersalz. Dasselbe scheidet sich aus einer mässig konzentrierten wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von Kupfersulfatlösung in schön krystallinischer Form aus und ist durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in Gestalt der oben beschriebenen Nadeln rein zu erhalten. Es hat die Zusammensetzung:



Seine wässerige Lösung reagiert sauer.

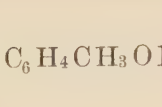
0,1554 gr Substanz lieferten 0,0279 gr Cu O, entsprechend 0,002228 Cu.

Berechnet für: gefunden:



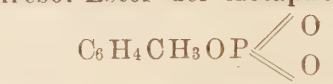
14,47 % Cu. 14,34 % Cu.

Denkt man sich im primären Oxy-o-chlorphosphin des Parakresols:

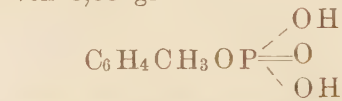


die beiden Chloratome durch den zweiwertigen Sauerstoff ersetzt; so gelangt man zu einer Verbindung von der Formel: $C_6H_4CH_3OPO_2$, die man auch als den Parakresol-Ester der Metaphosphorsäure auffassen kann oder als das innere Anhydrit der Parakresylphosphinsäure.

Parakresol-Ester der Metaphosphorsäure.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Moleküle primäres o-Oxychlorphosphin und Parakresolphosphinsäure in Wechselwirkung gebracht. 10 gr $C_6H_4CH_3OPOCl_2$ wurden in 30 gr absolut wasserfreien Benzols gelöst und nach Zusatz von 8,35 gr



24 Stunden lang am Rückflusskühler (mit aufgesetztem Chlorkalciumrohre) gekocht. Unter starker Salzsäure-Entwickelung verschwand binnen kurzer Zeit die Säure. Die Reaktion ging nach folgender Gleichung von statten:

$$C_6H_4CH_3OPOCl_2 + C_6H_4CH_3OPO(OH)_2 = 2\,HCl + 2\,(C_6H_4CH_3OPO_2).$$

Alsdann wurde der Benzollösung des Esters durch allmählich bis auf 150° C. gesteigertes Erhitzen das Benzol völlig entzogen. Es resultierte ein zäher, dickflüssiger, brauner Balsam, der erst nach geraumer Zeit zu krystallisieren begann. Die nach monatelangem Trocknen auf porösen Thonplatten (im Exsikkator) resultierende grau-weissliche, krümliche Masse liess sich in schöner Form aus Chloroform (durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels) umkrystallisieren.

Der Ester besteht aus schmutzig-weissen, sehr hygroskopischen Krystallen. Er ist äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich

aber in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110 ° C.

Bei der Analyse wurden 0,2240 gr Substanz mit koncentrierter Salpetersäure im Rohre auf 150 ° C. erhitzt. Dieselben lieferten 0,1450 gr Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0405 gr Phosphor. Umgerechnet auf Prozente macht das: 18,08 % P.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}/O\\\backslash O\end{matrix}$	
18,23 % P.	18,08 % P.

Diäthylester der Parakresol-o-Phosphinsäure.

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}/OC_2H_5\\-O\\\backslash OC_2H_5.\end{matrix}$$

Dieser Ester entsteht analog dem bereits oben beschriebenen Äthylester der hypothetischen Parakresol-o-phosphinigen Säure, wenn 1 Molekül o-Oxychlorphosphin mit 2 Molekülen absolutem Äthylalkohol in Wechselwirkung tritt. Nur ist hier die Reaktion keine ganz so heftige wie bei der Sauerstoff ärmeren Verbindung.

9,2 gr wasserfreier Äthylalkohol wurden mit Eis gekühlt und denselben allmählich 22,5 gr primäres o-Oxy-Chlorphosphin hinzugefügt. Unter Salzsäure-Entwickelung erfolgte die Reaktion, deren Verlauf folgende Gleichung wiedergiebt:

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}/Cl\quad HOC_2H_5\\=O+\\\backslash Cl\quad HOC_2H_5\end{matrix}$$

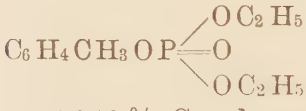
$$= 2\,HCl +$$

$$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}/OC_2H_5\\=O\\\backslash OC_2H_5.\end{matrix}$$

Um die Hauptmenge der gebildeten Salzsäure zu beseitigen, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen (wobei sich der Ester ölartig abschied) und wiederholt mit neuen Mengen Wassers gewaschen. Schliesslich wurde er zur Beseitigung der letzten Spuren von Säure und zum Zweck der völligen Entwässerung 24 Stunden über frisch ausgeglühtem Kaliumkarbonat aufbewahrt und im Vakuum destilliert.

Der Ester ist ein sehr dickes, wasserhelles Öl vom spezifischen Gewichte 1,1954 bei 17° C. Er mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Die Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab folgende Resultate: 0,3620 gr Substanz lieferten 0,7125 gr CO_2 und 0,2360 gr H_2O, entsprechend 0,19431 gr C und 0,0262 gr H. Umgerechnet auf Prozente: 53,67 % C und 7,23 % H.

Berechnet für:	gefunden:
	
54,09 % C und 6,97 % H.	53,67 % C und 7,23 % H.

Sekundäres o-Oxychlorphosphin des Parakresols.

$(C_6H_4CH_3O)_2POCl$.

Es war Rapp[1]) trotz wiederholter Versuche nicht gelungen, das sekundäre o-Oxychlorphosphin zu erhalten. Stets war er zum primären, bezw. tertiären Körper gelangt. Ich gewann dasselbe, schliesslich in absoluter Reinheit, aus dem Rückstande, welcher mir bei der Rektifikation der primären Verbindung verblieb. Die Destillation wurde im luftverdünnten Raume ausgeführt. Bei 124° C. und 10 mm

[1]) Annalen der Chemie 224, 170.

Druck ging das primäre Produkt konstant über. Sobald das Thermometer zu steigen begann, wurde die Vorlage gewechselt und dann wurden etwa 15 gr einer Flüssigkeit für sich aufgefangen, welche zwischen 130—220° C. bei 10 mm Druck übergingen. Ein angestellter qualitativer Versuch ergab die Anwesenheit einer reichlichen Menge von Chlor im Destillate. Ich fraktionierte deshalb aufs neue, bis schliesslich für die Hauptmenge, d. h. für etwa 6—7 gr ein bei 218° C. und 13 mm Druck konstanter Siedepunkt gefunden wurde. Es war das ein schwach gelbes, öliges Liquidum, welches in seinen physikalischen Eigenschaften (Löslichkeitsverhältnissen) dem primären o-Oxychlorphosphin glich. Sein spezifisches Gewicht betrug bei 17° C. 1,3068.

Chlor- und Phosphorbestimmungen, die nach Carius im Rohre vorgenommen wurden, lieferten den Beweis, dass dem gefundenen Körper die Formel $(C_6H_4CH_3O)_2POCl$ zukommt. Die beiden Analysen wurden in einem Gange ausgeführt.

0,3824 gr Substanz lieferten einmal 0,1860 gr Chlorsilber, entsprechend 0,0460 gr Cl, und dann 0,1450 gr Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,0405 gr Phosphor. In Prozenten ausgedrückt: 12,03 % Cl und 10,59 % P.

Berechnet für: $(C_6H_4CH_3O)_2POCl$	gefunden:
11,97 % Cl und	12,03 % Cl und
10,45 % P.	10,59 % P.

Mit Äther, Benzol und Chloroform mischt sich das sekundäre Parakresol-o-Oxychlorphosphin in jedem beliebigen Verhältnisse.

Mit Alkoholen zusammengebracht, liefert es unter Erwärmen und unter Salzsäurebildung Ester z. B. mit wasserfreiem Äthylalkohol den Äthylester, d. h. die Verbindung $(C_6H_4CH_3O)_2POOC_2H_5$, die nach der einfachen Gleichung entsteht:

$$(C_6H_4CH_3O)_2POCl + C_2H_5OH =$$
$$HCl + (C_6H_4CH_3O)_2POOC_2H_5.$$

Zu ihrer Darstellung wurden 1 Molekül absolut wasserfreier Äthylalkohol (0,7757 gr) und 1 Molekül sekundäres o-Oxychlorphosphin (5 gr) in Wechselwirkung gebracht. Das entstehende farblose Öl wurde mit Wasser gewaschen, durch Aufbewahren über frisch geglühtem Kaliumkarbonat säure- und wasserfrei gemacht und im luftverdünnten Raume destilliert.

Mit Wasser zersetzt sich das Di-o-Oxychlorphosphin unter Säurebildung im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_6H_4CH_3O)_2POCl + HOH =$$
$$HCl + (C_6H_4CH_3O)_2POOH.$$

Diparakresol-o-Phosphinsäure.

$$(C_6H_4CH_3O)_2POOH.$$

Ich erwärmte 5 gr $(C_6H_4CH_3O)_2POCl$ und 0,4 gr H_2O (genau 0,304 gr, doch wurde ein kleiner Überschuss angewendet), d. h. gleiche Moleküle, unter beständigem Umrühren so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs entstehenden zwei Schichten völlig verschwunden waren und die Salzsäureentwickelung gänzlich aufgehört hatte. Zwar war nun die Reaktion beendet, aber der Körper — ein dickes Öl — zeigte selbst in einer Kältemischung keinerlei Neigung zum Krystallisieren. Er zeigte die Eigentümlichkeit der „Überschmelzung." Ich half mir hier in der bekannten Weise, dass ich ein kleines Quantum der Säure in das Natriumsalz überführte und hiervon einige Krystallflimmer dem stark abgekühlten Öle hinzufügte. Alsbald erstarrte der gesamte Schaleninhalt zu einem sehr harten, weissen Krystallkuchen, aus dem ich leicht mechanisch die zugefügten Salzpartikelchen entfernen konnte. Der Krystallkuchen wurde nun zerkleinert und im evakuierten Exsikkator so lange neben Natronkalk aufbewahrt, bis er völlig chlorfrei geworden war. In

dieser Form war die Säure ein Produkt von rein-weisser Farbe, aber wenig ausgesprochen krystallinischer Structur. Da sie sich in den üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löste, gelang es zunächst nicht, sie umzukrystallisieren. Erst als ich Chloroform in Anwendung brachte, in dem sie allerdings gleichfalls äusserst löslich ist — weit löslicher als die primäre o-Phosphinsäure $C_6H_4CH_3OPO(OH)_2$ — schied sie sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, farblosen Krystallen ab.

Das Kupfersalz krystallisiert in prachtvollen, blassgrünen Nadeln. Es löst sich in siedendem Wasser und kann durch Umkrystallisieren aus demselben rein erhalten werden. Die Säure schmilzt konstant bei 55° C.

Bei der Analyse lieferten 0,2886 gr Substanz 0,0947 gr Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,026446 gr Phosphor.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_2POOH$	
11,15 % P.	11,08 % P.

Stickstoffhaltige Derivate.

Dihydrazid der Parakresol-o-Phosphinsäure.

Ganz ebenso leicht, wie sich die beiden Chloratome im Oxychlorphosphin durch Hydroxyl- und Ester-Gruppen ersetzen lassen, gelingt ihr Austausch durch zwei Reste des Phenylhydrazins. Es empfiehlt sich, 4 Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül des Dichlorids in Wechselwirkung treten zu lassen. Bei dieser Anordnung der Mengenverhältnisse verläuft die Reaktion ganz in gewünschtem Sinne nach folgendem Schema:

$$C_6H_4CH_3OPOCl_2 + 4(NH_2NHC_6H_5) =$$
$$2(NH_2NHC_6H_5\,HCl) + C_6H_4CH_3OPO(NHNHC_6H_5)_2.$$

Zur Darstellung wurden einerseits 11,25 gr $C_6H_4CH_3OPOCl_2$ in circa 100 ccm Äther gelöst, andererseits 21,60 gr Phenylhydrazin mit 200 ccm Äther verdünnt. Die beiden Lösungen wurden unter Abkühlung und ständigem Umrühren langsam vereinigt. Der sich sofort abscheidende dicke, weisse Brei, bestehend aus salzsaurem Phenylhydrazin und der Hauptmenge des gesuchten Dihydrazids, wurde nach einstündiger Ruhe auf einem glatten Filter gesammelt und so lange mit neuen Äthermengen ausgewaschen, bis diese völlig farblos wieder abliefen. Dann wurde der Kuchen bei niederer Temperatur getrocknet, zerrieben und so lange mit kaltem, destillierten Wasser ausgelaugt, bis nichts mehr in Lösung ging. Diese Massnahme bezweckte die Trennung des Dihydrazids von dem salzsauren Phenylhydrazin. Letzteres löste sich völlig in dem Wasser, ersteres verblieb, da es in Wasser unlöslich ist, als unveränderter Rückstand. Es erwies sich völlig chlorfrei, wurde vorsichtig getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das ätherische Filtrat lieferte beim Einengen ein neues Quantum Dihydrazid, welches dem aus dem Niederschlag gewonnenen völlig entsprach. Nachdem es sich übrigens erst einmal aus dem Äther abgeschieden hatte, war es in demselben nicht mehr zu lösen.

Das Dihydrazid stellt ein rein weisses mikrokrystallinisches Pulver dar, welches in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Essigäther leicht löslich ist. Es schmilzt konstant bei 140° C. Bei der Analyse lieferten 0,1378 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt bei 12° C. und 748 mm Barometerstand 18,2 ccm N, entsprechend 0,02125942 gr N. Umgerechnet auf Prozente aber: 15,42 % N.

Das Dihydrazid ist ein sehr voluminöses Produkt.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OPO(NHNHC_6H_5)_2$	
15,22 % N.	15,42 % N.

Monohydrazid der Diparakresol-o-phosphinsäure.

$$C_6H_4CH_3O \diagdown \quad \diagup O$$
$$C_6H_4CH_3O \diagup P \diagdown NHNHC_6H_5$$

Auch im sekundären o-Oxychlorphosphin ist es mir ohne Schwierigkeit gelungen, das Chlor durch einen Rest des Phenylhydrazins zu ersetzen. Ich brachte auf 1 Molekül Phosphin je 2 Moleküle Phenylhydrazin in Reaktion, entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_4CH_3O)_2POCl + 2(NH_2NHC_6H_5) =$$
$$NH_2NHC_6H_5 \cdot HCl + (C_6H_4CH_3O)_2PONHNHC_6H_5.$$

5,93 gr sekundäres o-Oxychlorphosphin und 4,32 gr Phenylhydrazin wurden, beide in viel Äther gelöst, vereinigt. Anfangs trat in der verdünnten Lösung nur eine schwache Trübung ein. Über Nacht aber hatte sich ein dicker, weisser Niederschlag ausgeschieden, der aus salzsaurem Phenylhydrazin und dem Hydrazid bestand. Ich sammelte ihn auf einem glatten Filter, wusch ihn mit Äther gut aus, trocknete ihn bei niederer Temperatur und brachte durch Auslaugen des trockenen Pulvers mit viel kaltem Wasser das salzsaure Salz total in Lösung. Das Hydrazid blieb als amorphe, gelbweisse Masse zurück. Als im Filtrate kein Chlor mehr nachweisbar war, trocknete ich das Hydrazid und gewann es durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol absolut rein und in schöner Blättchenform. Die Verbindung schmilzt in diesem Zustande konstant bei 179 ° C. Sie ist unlöslich in Äther und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2947 gr Substanz verbrannt. Dieselben lieferten bei 18 ° C. und 772 mm Barometerstand 18,8 ccm N, entsprechend 22,0674 mgr N oder 7,48 %.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_2PONHNHC_6H_5$	
7,60 % N.	7,48 % N.

Monoamid des Äthylesters der Parakresol-o-Phosphinsäure.

$$C_6H_4CH_3OP\begin{cases} NH_2 \\ O \\ OC_2H_5. \end{cases}$$

Lässt man auf den Diäthylester der Parakresol-o-Phosphinsäure eine gesättigte Lösung von alkoholischem Ammoniak einwirken, so treten molekulare Mengen Ammoniak und Ester in Reaktion. Die eine Oxäthylgruppe OC_2H_5 wird durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt, Äthylalkohol spaltet sich ab und es resultiert die neue Verbindung:

$$C_6H_4CH_3OP\begin{cases} NH_2 \\ O \\ OC_2H_5. \end{cases}$$

Selbst wenn man diese Monoamido-Verbindung mit einem grossen Überschuss von alkoholischem Ammoniak im Rohre einschliesst und bis auf 150° C. erhitzt, gelingt es nicht, auch die zweite Oxäthylgruppe durch den NH_2 Rest zu ersetzen. Auf anderem Wege gelangte ich leicht zu dieser Diamidoverbindung (s. unten).

Dieselbe Reaktionsfähigkeit wie das Ammoniak zeigen die Mono- und Di- substituierten Amine.

5 gr des Esters $C_6H_4CH_3OPO(OC_2H_5)_2$ wurden mit einem erheblichen Überschusse von frisch bereitetem, gesättigtem, alkoholischem Ammoniak im Rohre eingeschlossen. Alsbald schieden sich in der Masse weisse Krystallnadeln ab. Die Röhre wurde im Schiessofen auf etwa 70° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde bis zur völligen Lösung der ausgeschiedenen Krystalle erwärmt, filtriert und im evakuierten Exsikkator der langsamen Krystallisation überlassen.

Das Monoamid krystallisierte in prachtvollen Nadeln, die durch Trocknen auf porösen Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge befreit und durch abermaliges Um-

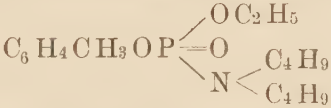
krystallisieren in tadelloser Reinheit gewonnen wurden. Es schmilzt konstant bei 136° C. Es löst sich ungemein leicht in Wasser, eine Eigenschaft, die es schon durch seine grosse Hygroskopie verrät, leicht auch in Chloroform und Alkohol. In Äther löst es sich nicht auf.

Bei der Analyse lieferten 0,3191 gr Substanz bei 13° C. und 766 mm Barometerstand 17,7 ccm, entsprechend 0,021086 gr Stickstoff. In Prozenten ausgedrückt 6,60 % N.

Berechnet für: gefunden:

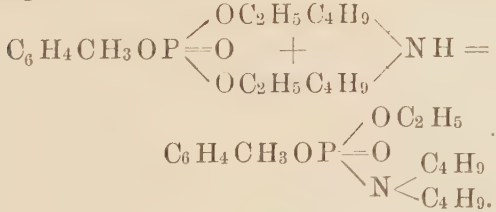
6,51 % N. 6,60 % N.

Zum Beweise, dass die substituierten Amine ganz entsprechende Produkte liefern, wurden gleiche Moleküle Isodibuthylamin und Diäthylester in Wechselwirkung gebracht:



Werden beide Körper unverdünnt gemischt, so erstarren sie momentan zu einem festen, weissen Krystallmagma. Diese Masse löst sich in absolutem Alkohol. Die Lösung giebt bei langsamer Krystallisation prachtvolle Krystalle in Form von Nadelbündeln. Diese Nadeln schmelzen konstant bei 95° C., sie besitzen einen schwachen Geruch nach Isodibuthylamin.

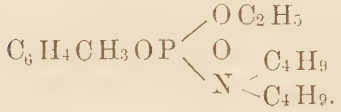
Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:



Das Amid löst sich sehr leicht in Wasser und Chloroform, auch in Alkohol und langsamer in Äther.

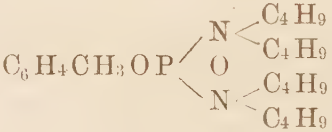
Die Analyse gab folgende Zahlen: 0,3150 gr Substanz lieferte bei 13° C. und 757 mm Barometerstand 12,3 ccm Stickstoff, entsprechend 0,014477 gr N. Umgerechnet auf Prozente: 4,59 % N.

Berechnet für: gefunden:



4,28 % N. 4,59 % N.

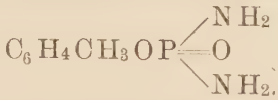
Auch hier verlief der Versuch, die zweite Oxäthylgruppe durch den Aminrest zu ersetzen, resultatlos. Trotzdem das Monoamin mit einem grösseren Überschusse des Isodibuthylamins im zugeschmolzenen Rohre auf 130° C. erhitzt worden war, trat keine Reaktion mehr ein. Eine vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für das resultierende Produkt Zahlen, die auf Monoamin, verunreinigt durch wenig anhaftendes Isodibuthylamin schliessen liessen. Ich erhielt aus 0,2205 gr Substanz bei 11° C. und 751,5 mm Barometerstand 9,3 ccm, entsprechend 0,0109647 gr N. Mithin fand ich 4,97 % N, während der von mir gesuchten Verbindung:



ein Stickstoffgehalt von 6,83 % N zukommt.

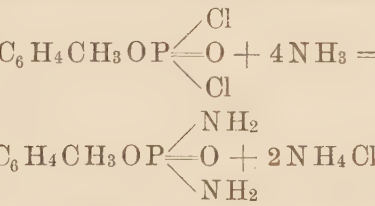
Auch belehrte mich die angestellte Schmelzpunktbestimmung, dass ich den Körper mit einem Aminrest vor mir hatte. Ich fand, dass der Körper bei 94° C. (annähernd 95° C.) schmilzt.

Diamid der Parakresol-o-Phosphinsäure.



Die Methode, die mich zu dieser auf anderem Wege vergeblich gesuchten Verbindung leicht gelangen liess, war folgende:

Ich goss ein beliebiges Quantum (etwa 10 gr) primäres Parakresol-o-Oxychlorphosphin in sogenanntes „doppeltes" wässeriges Ammoniak, nur dafür Sorge tragend, dass stets das Ammoniak reichlich obwaltete. Unter heftiger, sich durch prasselndes Geräusch dokumentierender Reaktion und unter dichter Nebelbildung (von Chlorammonium) erfolgte die Wechselwirkung im Sinne folgender Gleichung:



Das Diamid schied sich, als völlig unlöslich in Wasser, in der Form einer weissen, amorphen Masse ab; das Chlorammonium ging in Lösung. Ich filtrierte ab, wusch mit destilliertem Wasser so lange aus, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gab und löste dann das Diamid in siedendem Alkohol. Aus der heissen, filtrierten Lösung schied sich beim langsamen Erkalten die Verbindung in der Gestalt atlasglänzender Blättchen ab.

Das Diamid ist ein äusserst beständiger Körper, unlöslich in Wasser und Äther, löslich aber in Alkohol und auch in Chloroform. Aus letzteren zwei Flüssigkeiten lässt es sich sehr gut umkrystallisieren. Es schmilzt konstant bei 187 ° C.

Zur Analyse wurden 0,2356 gr Substanz verwendet. Sie lieferten bei 24 ° C. und 757 mm Barometerstand

32ccm oder 0,0357376 gr N. Das war in Prozenten ausgedrückt: 15,16 % N.

Berechnet für:	gefunden:
$C_6H_4CH_3OP\begin{cases}NH_2\\ =O\\ NH_2\end{cases}$	
15,05 % N.	15,16 % N.

Amid der Diparakresyl-Phosphinsäure.

$$(C_6H_4CH_3O)_2P\begin{cases}\!\!\!/\!\!\!/\,O\\ NH_2.\end{cases}$$

Diese Verbindung entsteht glatt, wenn gleiche Moleküle Äthylester der Diparakresyl-Phosphinsäure und Ammoniak in Wechselwirkung treten. Bei der Darstellung wurde ein Überschuss von alkoholischem Ammoniak angewendet. In diesem löste sich zunächst der Körper, schied sich aber aus dem Lösungsmittel beim langsamen Verdunsten desselben im evakuierten Exsikkator in wohl ausgebildeten Krystallen ab. Absaugen der Mutterlauge auf porösen Thonplatten und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol lieferten ein tadelloses, weisses Produkt von grosser Reinheit.

Die Bildung des Körpers erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_6H_4CH_3O)_2PO(OC_2H_5) + NH_3 =$$
$$C_2H_5OH + (C_6H_4CH_3O)_2PONH_2.$$

Das Amid schmilzt konstant bei 138° C. Es ist absolut unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol, Chloroform und Äther aufgelöst. Bei der Analyse ergaben 0,1516 gr Substanz bei 17° C. und 749,5 mm Barometerstand 6,7 ccm Stickstoff, entsprechend 0,00766815 gr. In Prozenten ausgedrückt: 5,06 % N.

Berechnet für:	gefunden:
$(C_6H_4CH_3O)_2PONH_2$	
5,05 % N.	5,06 % N.

Tabellarische Übersicht.

Formel des Körpers.	Aggregatzustand.	Spezif. Gewicht b. 17° C.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Luftdruck in mm.
$C_6H_4CH_3OPCl_2$	flüssig	1,2991	—	107° C	12
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >PCl	flüssig	1,1894	—	203° C	15
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >P	flüssig	1,1320	—	245 bis 248° C	7
$C_6H_4CH_3OPCl_4$	fest (weisse Nad.)	—	—	—	
$C_6H_4CH_3OP$ <OC_2H_5 <OC_2H_5	flüssig	1,0066	—	95° C	16
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >POC_2H_5	flüssig	1,0322	—	115° C	15
$C_6H_4CH_3OP$ <C_2H_5 <C_2H_5	flüssig	1,0716	—	nicht destillierbar.	
C_6H_5OP <C_2H_5 <C_2H_5	flüssig	1,0677	—		
C_2H_5OP <C_2H_5 <C_2H_5 $ZnCl_2$	sehr dickflüssig	—	—		
$C_6H_4CH_3OP=N-NHC_6H_5$	fest	—	168 bis 169° C	—	—
$C^6H_5OP=N-NHC_6H_5$	fest	—	94° C	—	—
$C_6H_4CH_3OPOCl_2$	flüssig	1,3601	—	255° C	735
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >POCl	flüssig	1,3068	—	218° C	13
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ P=O	fest	—	76° C	—	—
$C_6H_4CH_3OP$ <OH <O <O >Cu $C_6H_4CH_3OP$ <O <O <OH	fest (meergrüne Nadeln)		—	—	—

Tabellarische Übersicht.

Formel des Körpers.	Aggregatzustand.	Specif. Gewicht b. 17,5° C.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Luftdruck in mm.
$C_6H_4CH_3OP\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$	fest	—	110° C	—	—
$C_6H_4CH_3OP(=O)(OC_2H_5)(OC_2H_5)$	flüssig	1,1954	—	—	—
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >$P{=}OOC_2H_5$	flüssig	—	—	—	—
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >$P{=}O{-}OH$	fest	—	55° C	—	—
$C_6H_4CH_3OP(=O)(NHNHC_6H_5)(NHNHC_6H_5)$	fest	—	140° C	—	—
$C_6H_4CH_3OP(=O)(NH_2)(OC_2H_5)$	fest	—	136° C	—	—
$C_6H_4CH_3OP(=O)(N(C_4H_9)_2)(OC_2H_5)$	fest	—	95° C	—	—
$C_6H_4CH_3OP(=O)(NH_2)(NH_2)$	fest	—	187° C	—	—
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >$P{=}O$ $NHNHC_6H_5$	fest	—	179° C	—	—
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >$P{=}O$ NH_2	fest	—	138° C	—	—
$C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >$P{=}O$ O >Cu O $C_6H_4CH_3O$ $C_6H_4CH_3O$ >$P{=}O$	fest (blassgrüne Nadeln)	—	—	—	—

Phenol-Derivate.			Parakresol-Derivate.		
Formel.	Molekular-Gewicht.	Spezifisches Gewicht.	Formel.	Molekular-Gewicht.	Spezifisches Gewicht.
1) $C_6H_5OPCl_2$	195	1,348	1) $C_6H_4(CH_3)OPCl_2$	209	1,2991
2) C_6H_5O C_6H_5O $>PCl$	252,5	1,221	2) $C_6H_3(CH_3)O$ $C_6H_4(CH_3)O$ $>PCl$	280,5	1,1894
3) C_6H_5O $C_6H_5O—P$ C_6H_5O	310	1,184	3) $C_6H_4(CH_3)O$ $C_6H_4(CH_3)O—P$ $C_6H_4(CH_3)O$	352	1,1320

Formel.	Molekular-Gewicht.	Spezifisches Gewicht.
1) $C_6H_4(CH_3)OPOCl_2$	225	1,3601
2) $C_6H_4(CH_3)O$ $C_6H_4(CH_3)O$ $>POCl$	296,5	1,3068

Es drängt mich, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Michaelis auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank auszusprechen, für das mir persönlich jederzeit erwiesene Interesse und für die fördernde Unterstützung, die er meiner Arbeit zu teil werden liess.

Die praktische Ausführung vorstehender Arbeit erfolgte im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock.